

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040078

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

C08G 63/42

C08J 3/12

C08J 5/00

C08J 7/12

C08J 11/10

(21)Application number : 11-219688

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 03.08.1999

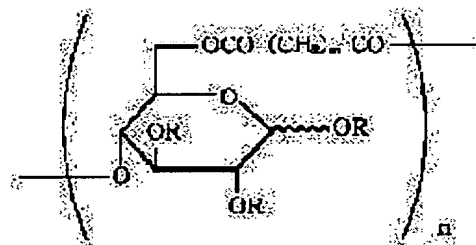
(72)Inventor : MINAMI MASATO

(54) SUGAR CHAIN POLYMER COMPOUND AND ITS THERMOFORMED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sugar chain polymer compound having biodegradability, recyclability and thermoplasticity and useful for the production of a thermoformed article such as packaging container, toy and sheet by alternately ester-copolymerizing a specific D-glucopyranose derivative and an aliphatic dicarboxylic acid.

SOLUTION: The objective sugar chain polymer compound contains a D-glucopyranose of formula (R is H, acetyl, propionyl or the like; (m) is 2-16; (n) is 1-35,000) in the main chain. The hydroxyl group bonded to the 4- and 6-carbon atoms of the D-glucopyranose is alternately ester-copolymerized with an aliphatic dicarboxylic acid. The objective compound can be produced by reacting a hydroxyl group bonded to the 4- and 6-carbon atoms of a D-glucopyranose derivative having non-polymerizable substituents substituting the hydroxyl groups bonded to the 1-3 carbon atoms of D-glucopyranose with the COOH or COCl group of an aliphatic dicarboxylic acid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-40078 ✓

(P 2 0 0 1 - 4 0 0 7 8 A)

(43) 公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード	(参考)
C08G 63/42	ZAB	C08G 63/42	ZAB	4F070
C08J 3/12	CFD	C08J 3/12	CFD A	4F071
5/00	CFD	5/00	CFD	4F073
7/12	CFD	7/12	CFD Z	4F301
11/10		11/10		4J029
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全15頁)				

(21) 出願番号 特願平11-219688

(22) 出願日 平成11年8月3日(1999.8.3)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 南 昌人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100069017

弁理士 渡辺 徳廣

最終頁に続く

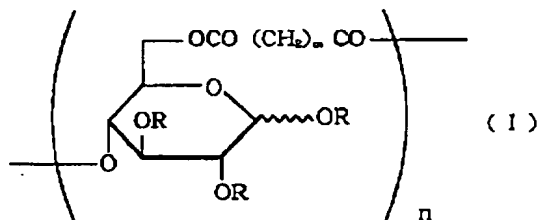
(54) 【発明の名称】 糖鎖高分子化合物及びその熱成形体

(57) 【要約】

【課題】 生分解性、リサイクル性、及び熱可塑性を有する糖鎖高分子化合物及びその熱成形体を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で表されるD-グルコピラノースを主鎖に有する糖鎖高分子化合物であって、D-グルコピラノースの4位と6位の炭素原子に結合した水酸基が脂肪族ジカルボン酸と交互にエステル共重合している糖鎖高分子化合物及びその熱成形体。

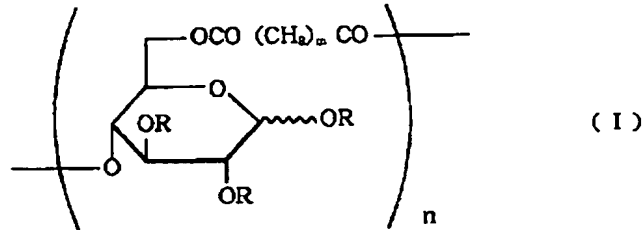
【化1】



(式中、Rは水素原子、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、メチル基、エチル基またはベンジル基を示す。mは2～16の整数である。nは1～35000の整数であり、重合度を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(Ⅰ)で表されるD-グルコピラノースを主鎖に有する糖鎖高分子化合物であって、D-グルコピラノースの4位と6位の炭素原子に結合し



(式中、Rは水素原子、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、メチル基、エチル基またはベンジル基を示す。mは2～16の整数である。nは1～35000の整数であり、重合度を示す。)

【請求項2】 重量平均分子量が10000～90000であることを特徴とする請求項1に記載の糖鎖高分子化合物。

【請求項3】 重量平均分子量が100000～700000であることを特徴とする請求項2に記載の糖鎖高分子化合物。 20

【請求項4】 請求項1に記載の糖鎖高分子化合物からなることを特徴とする熱成形体。

【請求項5】 糖鎖高分子化合物の熱成形体のリサイクル方法において、請求項1に記載の糖鎖高分子化合物からなる熱成形体を粉砕し、粉砕した粉体を加水分解してD-グルコピラノースと脂肪酸ジカルボン酸とに分解し、これらを用いて再合成した糖鎖高分子化合物から熱成形体を製造する熱成形体のリサイクル方法。

【請求項6】 前記粉体を酵素水溶液を用いて加水分解することを特徴とする請求項5に記載の熱成形体のリサイクル方法。 30

【請求項7】 前記粉体をアルカリ水溶液を用いて加水分解することを特徴とする請求項5に記載の熱成形体のリサイクル方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、D-グルコピラノースの4位と6位の炭素原子に結合した水酸基が脂肪酸ジカルボン酸と交互にエステル共重合した糖鎖高分子化合物であって、特に生分解性、リサイクル性、及び熱可塑性を有する糖鎖高分子化合物及びその熱成形体に関するものである。 40

【0002】

【従来の技術】 地球環境汚染が顕在化し、産業廃棄物はもちろん家庭からのゴミも、環境への配慮が必要になっている現在、工業材料であるプラスチック樹脂も例外ではなく、環境への負荷を軽減した処理、あるいはそのような処理の可能な新素材の研究開発が求められている。

【0003】 従来の、廃プラスチックの環境への負荷を 50

た水酸基が脂肪酸ジカルボン酸と交互にエステル共重合していることを特徴とする糖鎖高分子化合物。

【化1】

低減した処理方法は、例えば熱分解や化学分解により低分子化したものを焼却したり埋め立てる方法である。しかし、焼却処理は二酸化炭素の排出を伴うために、地球の温暖化、樹脂中にハロゲンや硫黄、窒素元素が含まれているような場合には有害気体による大気汚染の原因になりかねない。埋め立てた場合、現在実用化されているほとんどの樹脂は、長期間残存したままの状態となる。この期間に添加物などが流出して土壤汚染の原因の一つとなっている。

【0004】 係る問題に対して、最終処分された際に地球環境などに悪影響を与えない高分子化合物として、生分解性高分子化合物の開発が活発に行われている。(例えば、特開平5-287043号公報)。生分解性樹脂には大きく分けて微生物産生物、植物由来の天然物、化学合成物の3種類がある。微生物産生物の例としては、アルカリジェネス ユートロプルス(Alcaligenes eutroplus)によるD-3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシバリレートとの共重合ポリエステルが、商品名「バイオボール」として市販されている。これは、微生物により生分解される。

【0005】 天然物としては、コラーゲン、ゼラチン、デンプン、セルロース、キトサンなどがある。これらはそれ自体が生分解性を有する。さらに、デンプンと変性ポリビニルアルコールとの混合物やセルロースを化学修飾したセルロースエステル、セルロースとキトサンとの複合体なども知られている。化学合成物では、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等の水溶性高分子、ポリエチレンアジベート、ポリカプロラクトン等のような脂肪酸ポリエステル等が、生分解性を示す。

【0006】 一方、資源の有効利用の観点から、廃プラスチックを低分子化したものを高分子化合物の原料として再利用する例が知られている。例えば、固体塩基触媒を用いた接触分解によりポリスチレンをスチレンモノマーやダイマーとして回収し、再重合原料として供給している例や、メタノールを用いたメタノリシス法、エチレングリコールを用いたグリコシス法、酸や塩基を用いた加水分解法により、ポリエチレンテレフタレートやジメチルテレフタレート、エチレングリコール、テレフタル酸などに分解し、これらをポリエチレンテレフタレートの原

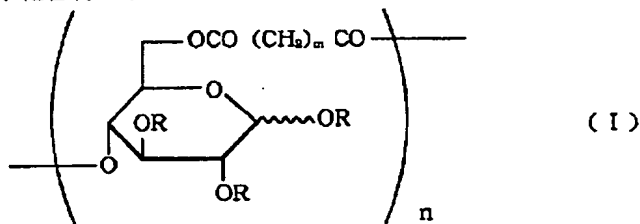
料や他の化学薬品として利用している例が挙げられる。しかし、これらの例において再利用できる成分を取り出すためには、分解物を多くの工程で分別、精製する必要がある。

【0007】そして係る工程は、廃プラスチックの分解生成物の再利用コストを上昇させる原因の一つである。

【0008】又、上記の生分解性高分子化合物についても、埋め立て処理に際しては従来の生分解されないポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル樹脂などに比べれば好ましい材料であるが、分解生成物の再利用という観点から合成された例は未だ知られていない。本発明者は、これまで、分解性の糖鎖高分子化合物、及びその分解法について検討してきている。そして、一般に糖鎖高分子化合物は、熱可塑性がなく、高温では分解してしまうという欠点があり、溶媒キャスト成形等で少量生産するだけで、大量生産に不向きであるとされていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、分解性の糖鎖高分子化合物が汎用プラスチックの代替品として普及するには、生分解性とリサイクル性に加えて、熱可塑性を有する優れた糖鎖高分子化合物が求められてい



【0014】（式中、Rは水素原子、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、メチル基、エチル基またはベンジル基を示す。mは2～16の整数である。nは1～35000の整数であり、重合度を示す。）

【0015】また、本発明は、上記の糖鎖高分子化合物からなることを特徴とする熱成形体である。

【0016】さらに、本発明は、糖鎖高分子化合物の熱成形体のリサイクル方法において、上記の糖鎖高分子化合物からなる熱成形体を粉碎し、粉碎した粉体を加水分解してD-グルコピラノースと脂肪酸ジカルボン酸とに分解し、これらを用いて再合成した糖鎖高分子化合物から熱成形体を製造する熱成形体のリサイクル方法である。前記粉体を酵素水溶液またはアルカリ水溶液を用いて加水分解するのが好ましい。

【0017】本発明による糖鎖高分子化合物は、D-グルコピラノースと脂肪酸ジカルボン酸とのエステル結合を加水分解して生成した物質を原料として再利用できる

る。

【0010】本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、生分解性、リサイクル性を有する新規糖鎖高分子化合物であり、更に熱可塑性を有する新規糖鎖高分子化合物およびその熱成形体を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、糖を含む高分子化合物について種々検討を重ねた結果、下記一般式（I）で表される高分子化合物が熱可塑性を有し、優れた熱成形体が作製できることを見だし、本発明に至ったのである。

【0012】即ち、本発明の糖鎖高分子化合物は、下記一般式（I）で表されるD-グルコピラノースを主鎖に有する糖鎖高分子化合物であつて、D-グルコピラノースの4位と6位の炭素原子に結合した水酸基が脂肪酸ジカルボン酸と交互にエステル共重合していることを特徴とする。

【0013】

【化2】

リサイクル性を持ち、また、土中やコンポスト中で容易に分解される生分解性を有している。

【0018】更に、この本発明の糖鎖高分子化合物は分解点よりも低い温度領域で熱可塑性を有するので、熱溶融成形が可能となり、より大量生産に向けた高分子材料である。また、本発明の糖鎖高分子化合物の熱可塑性を活かして、熱溶融成形することで、加工性が向上し、より低コスト生産が可能な熱成形体が得られる。

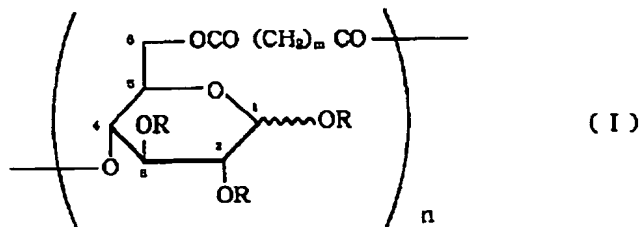
【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の糖鎖高分子化合物及びそれを用いた熱成形体に関して詳細に説明する。

【0020】本発明の糖鎖高分子化合物は、下記一般式（I）で表されるD-グルコピラノースを主鎖に有する糖鎖高分子化合物である。

【0021】

【化3】



【0022】上記の一般式(I)で表される本発明の糖鎖高分子化合物は、D-グルコピラノースの1位、2位、3位の炭素原子に結合した水酸基を、例えばベンジル基などの重合不可能な置換基で置換したD-グルコピラノース誘導体と脂肪酸ジカルボン酸とを交互にエステル共重合させて得ることができる。重合した後、ベンジル基を脱離させて水酸基に戻しても良い。

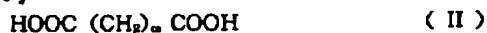
【0023】一般式(I)中、置換基Rは、水素原子、ベンジル基以外に、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、メチル基、エチル基等が挙げられるが、その他の置換基であっても良い。

【0024】また、mは2~16、好ましくは4~8の整数である。nは1~35000、好ましくは50~30000の整数であり、重合度を示す。

【0025】上記したD-グルコピラノース誘導体とエステル共重合する脂肪酸ジカルボン酸としては、下記の一般式(II)で示されるmが2~16の脂肪酸ジカルボン酸が挙げられるが、より好ましくはmが4~8の脂肪酸ジカルボン酸が良い。

【0026】

【化4】



【0027】なお、本発明における脂肪酸ジカルボン酸は、COOH基を反応性のCOCl基等で置換した脂肪酸ジカルボン酸誘導体としても用いることができる。

【0028】一般式(I)に示す糖鎖高分子化合物は、例えば上記したD-グルコピラノース誘導体の4位と6位の炭素原子に結合した水酸基と脂肪酸ジカルボン酸のCOOH基或いはCOCl基を反応させることによりエステル結合で重合して主鎖を構成することができる。糖鎖高分子化合物の重量平均分子量は、例えば、10000~90000000であるが、より好ましくは100000~7000000程度である。

【0029】次に、糖鎖高分子化合物の分解について説明する。図1(a)に示す糖鎖高分子化合物に対して、糖部分1と脂肪酸ジカルボン酸部分2の間のエステル結合3を酵素水溶液またはアルカリ水溶液中で加水分解することで、例えば、図1(b)のように糖部分1と脂肪酸ジカルボン酸部分2に分解することができる。これらは、そのまま、あるいは必要があれば各成分を分取、精製して、更に必要があれば反応置換を行って、再び糖鎖高分子化合物の合成に用いることができる。

【0030】前記加水分解は酵素またはアルカリ水溶液

を用いて行なうのが好ましい。加水分解に用いる酵素としては、エステラーゼ、リパーゼ等が好ましく、それぞれの酵素分解に最適なpH、温度で作用させる。また、加水分解に用いるアルカリ水溶液としては、0.01~1Nの水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等が好ましい。

【0031】本発明の熱成形体を得るためには、上記の糖鎖高分子化合物に対してリサイクルに支障のない範囲で、補強充填剤、難燃剤、安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、分解劣化促進剤、顔料、染料等の各種添加剤を適宜配合することができる。

【0032】本発明の糖鎖高分子化合物は、通常のセルロース系プラスチックの成形法によって成形することができる。成形用原料としては、粉体、粒子、ペレット、フレーク等のいずれかの形状で成形することができる。本発明の糖鎖高分子化合物は、加圧成形、フィルム成形、押出し成形、射出成形などの手法により適宜所望の形状に成形して、各種成形品を製造することができる。

【0033】また、本発明の糖鎖高分子化合物を用いて好ましい目的の成形体にするには、糖鎖高分子化合物の組成、分子量、各種添加剤等の配合を調節することによって容易に達成できる。

【0034】即ち、糖鎖高分子化合物の組成において、糖鎖高分子化合物の熱成形体の表面特性は、置換基Rが水素原子の場合、親水性であるのに対して、置換基Rがアセチル基等の場合、疎水性を示し、糖鎖高分子化合物の組成によって表面特性を容易にコントロールすることができる。

【0035】また、糖鎖高分子化合物の分子量において、糖鎖高分子化合物の熱成形体の硬さは、分子量の大きさによって容易にコントロールすることができる。また、各種添加剤の配合において、熱成形体の使用目的に応じて、例えば、着色成形体が必要であれば、適当な染料または顔料を適宜配合することによって容易にコントロールすることができる。

【0036】上記した方法で製造した熱成形体は、フィルム、シート、発泡体等の任意の形状で、包装用容器、使い捨て包装容器(ワンウェイ容器)、玩具、シート、家具部品、建材や自動車、家電製品、OA機器の部材、内装材、ハウジング等に有効に利用することができる。係る本発明の熱成形体は良好な生分解性、リサイクル性を有するため、廃棄処理等の面で環境に及ぼす影響が少ない利点がある。

【0037】

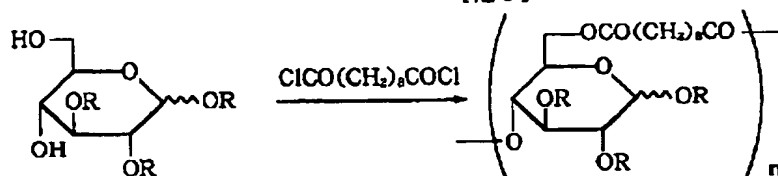
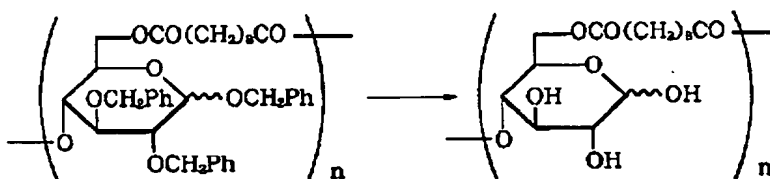
【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0038】実施例1

化合物1から7の合成スキームを下記に示す。

【0039】

【化5】

化合物1 : R = COCH₃化合物2 : R = COCH₂CH₃化合物3 : R = COCH₂CH₂CH₃化合物4 : R = CH₃化合物5 : R = CH₂CH₃化合物6 : R = CH₂Ph

化合物6

化合物7

【0040】（化合物1の合成）1、2、3-トリ-O- α -アセチル-D-グルコピラノース20gをDMF 80mlとピリジン40mlに溶かし、ここへセバシン酸クロリド15mlをゆっくり加えて、室温で3時間攪拌した後、更に80℃で4時間加熱攪拌した。反応液を室温に戻した後、メタノールを加えて反応を終了し、溶媒を減圧留去した。残渣を水で十分洗浄した後、エタノール、次いでジエチルエーテルで洗浄した。メタノール水から再沈殿した後、真空乾燥して化合物1を30g得た。

【0041】ゲルパーミュレーションクロマトグラフィー（東ソー製、HLC-8120GPC）を用いて、該糖鎖高分子化合物の分子量測定を行った結果、ポリサッカライド換算すると重量平均分子量（Mw）は610万 40

であつた。

【0042】該糖鎖高分子化合物の赤外吸収スペクトル（BIO-RAD製、F777-RFS:35）を測定した結果、図2に示す様に1751cm⁻¹のC=O伸縮ピーク、2938cm⁻¹、2859cm⁻¹のセバシン酸メチレン基のC-H伸縮ピークが確認された。

【0043】該糖鎖高分子化合物の核磁気共鳴スペクトル（BRUKER製、DPX400型スペクトロメータ）を測定した。溶媒はジメチル-d₆、スルホキシドを用いた。該糖鎖高分子化合物の¹H-NMRと¹³C-NMRの帰属の結果を表1と表2に示す。

【0044】

【表1】

表1 化合物1の¹H-NMR

グルコピラノース残基のプロトン
3.99 ~ 4.21 ppm (m)
4.90 ~ 5.13 ppm (m)
5.32 ~ 5.47 ppm (m)
β体 5.95 ppm (d, J = 8.1Hz)
α体 6.17 ppm (d, J = 3.2Hz)
アセチル基のプロトン
1.96 (s), 1.99 (s), 2.17 (s) ppm
セバシン酸のメチレン基のプロトン
1.25 ppm (bs)
1.48 ppm (bs)
2.27 ppm (bs)

【0045】

20 【表2】

表2 化合物1の¹³C-NMR

グラピラノース残基の炭素
61.0, 67.1, 68.7, 69.2, 71.7, 88.2 ppm
アセチル基のメチル炭素
20.2 ppm
アセチル基のカルボニル炭素
169.5 ppm
セバシン酸のメチレン基の炭素
24.2, 28.5, 33.1 ppm
セバシン酸のカルボニル炭素
171.5 ppm

【0046】以上の結果から、目的とする糖鎖高分子化合物1が合成されたことを確認した。

【0047】(化合物2の合成) 1、2、3-トリ-O-4-ブチル-D-グルコピラノース20gをDMF 80mlとピリジン40mlに溶かし、ここへセバシン酸クロリド14mlをゆつくり加えて、室温で3.5時間攪拌した。化合物1と同様に反応処理を行つて、化合物2を33g得た。化合物2のMwは95万であつた。

【0048】(化合物3の合成) 1、2、3-トリ-O-4-ブチル-D-グルコピラノース20gをDMF 80mlとピリジン40mlに溶かし、ここへセバシン酸クロリド12mlをゆつくり加えて、室温で1時間攪拌した。化合物1と同様に反応処理を行つて、化合物3を3

3g得た。化合物3のMwは18万であつた。

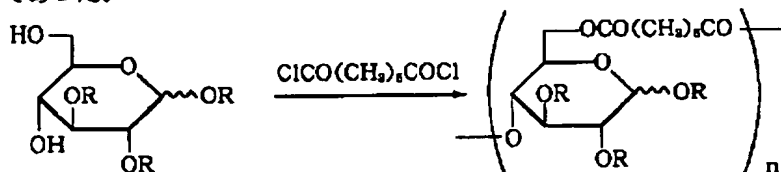
【0049】(化合物4の合成) 1、2、3-トリ-O-4-メチル-D-グルコピラノース20gをDMF 80mlとピリジン40mlに溶かし、ここへセバシン酸クロリド21mlをゆつくり加えて、室温で3時間攪拌した。化合物1と同様に反応処理を行つて、化合物4を33g得た。化合物4のMwは80万であつた。

【0050】(化合物5の合成) 1、2、3-トリ-O-4-エチル-D-グルコピラノース20gをDMF 80mlとピリジン40mlに溶かし、ここへセバシン酸クロリド18mlをゆつくり加えて、室温で3時間攪拌した後、更に80℃で2.5時間加熱攪拌した。化合物1と同様に反応処理を行つて、化合物5を33g得た。化合

11

物5のMwは310万であった。

【0051】（化合物6の合成）1、2、3-トリ-O-ベンジル-D-グルコピラノース40gをDMF160mlとピリジン80mlに溶かし、ここへセバシン酸クロリド21mlをゆっくり加えて、室温で3時間攪拌した後、更に80℃で2時間加熱攪拌した。化合物1と同様に反応処理を行つて、化合物6を53g得た。化合物6のMwは230万であった。



化合物8 : R = COCH₃

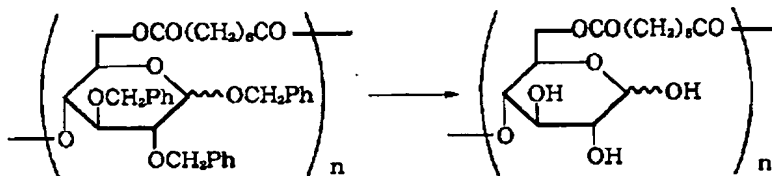
化合物9 : R = COCH₂CH₃

化合物10 : R = COCH₂CH₂CH₃

化合物11 : R = CH₃

化合物12 : R = CH₂CH₃

化合物13 : R = CH₂Ph



化合物13

化合物14

【0055】（化合物8の合成）1、2、3-トリ-O-アセチル-D-グルコピラノース20gをDMF80mlとピリジン40mlに溶かし、ここへセバシン酸クロリド12mlをゆっくり加えて、室温で3.5時間攪拌した。実施例1の化合物1と同様に反応処理を行つて、化合物8を28g得た。化合物8のMwは88万で

あつた。

【0056】該糖鎖高分子化合物の¹H-NMRと¹³C-NMRの帰属の結果を表3と表4に示す。溶媒はジメチル-d₆、スルホキシドを用いた。

【0057】

【表3】

表 3 化合物 8 の ^1H -NMR

グルコピラノース残基のプロトン
3.99 ~ 4.16 ppm (m)
4.89 ~ 5.12 ppm (m)
5.31 ~ 5.46 ppm (m)
β 体 5.94 ppm (d, $J = 8.2\text{Hz}$)
α 体 6.16 ppm (d, $J = 3.5\text{Hz}$)
アセチル基のプロトン
1.96 (s), 1.98 (s), 2.17 (s) ppm
スベリン酸のメチレン基のプロトン
1.24 ppm (bs)
1.48 ppm (bs)
2.27 ppm (bs)

【0058】

20 【表 4】

表 4 化合物 8 の ^{13}C -NMR

グラピラノース残基の炭素
60.9, 67.1, 68.7, 69.1, 71.6, 88.1 ppm
アセチル基のメチル炭素
20.1 ppm
アセチル基のカルボニル炭素
169.5 ppm
スベリン酸のメチレン基の炭素
24.0, 27.9, 33.9 ppm
スベリン酸のカルボニル炭素
171.5 ppm

【0059】以上の結果から、目的とする糖鎖高分子化合物 8 が合成されたことを確認した。

【0060】（化合物 9 の合成）1、2、3-トリ- O - β -プロピオニル-D-グルコピラノース 20 g を DMF 80 ml とピリジン 40 ml に溶かし、ここへスベリン酸クロリド 11 ml をゆっくり加えて、室温で 1.5 時間撹拌した。化合物 8 と同様に反応処理を行つて、化合物 9 を 31 g 得た。化合物 9 の Mw は 23 万であつた。

【0061】（化合物 10 の合成）1、2、3-トリ- O - β -ブチリル-D-グルコピラノース 20 g を DMF 80 ml とピリジン 40 ml に溶かし、ここへスベリン酸クロリド 10 ml をゆっくり加えて、室温で 3 時間撹拌した後、更に 80℃ で 3 時間加熱撹拌した。化合物 8 と

同様に反応処理を行つて、化合物 10 を 31 g 得た。化合物 10 の Mw は 42 万であつた。

【0062】（化合物 11 の合成）1、2、3-トリ- O -メチル-D-グルコピラノース 20 g を DMF 80 ml とピリジン 40 ml に溶かし、ここへスベリン酸クロリド 17 ml をゆっくり加えて、室温で 1.5 時間撹拌した。化合物 8 と同様に反応処理を行つて、化合物 11 を 31 g 得た。化合物 11 の Mw は 27 万であつた。

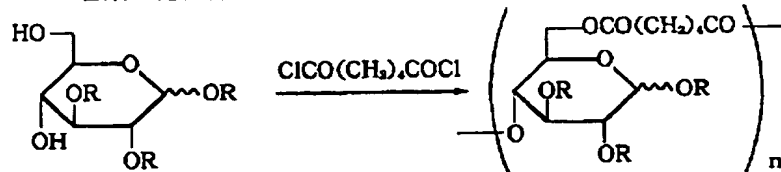
【0063】（化合物 12 の合成）1、2、3-トリ- O -エチル-D-グルコピラノース 20 g を DMF 80 ml とピリジン 40 ml に溶かし、ここへスベリン酸クロリド 14 ml をゆっくり加えて、室温で 2.5 時間撹拌した。化合物 8 と同様に反応処理を行つて、化合物 1

15

2 を 31 g 得た。化合物 12 の Mw は 64 万であつた。

【0064】（化合物 13 の合成）1、2、3-トリ-
O-ベンジル-D-グルコピラノース 40 g を DMF 1
60 ml とピリジン 80 ml に溶かし、ここへスベリン
酸クロリド 17 ml をゆっくり加えて、室温で 3 時間攪
拌した。化合物 8 と同様に反応処理を行つて、化合物 1
3 を 51 g 得た。化合物 13 の Mw は 80 万であつた。

【0065】（化合物 14 の合成）化合物 13（25



化合物 15 : R = COCH₃

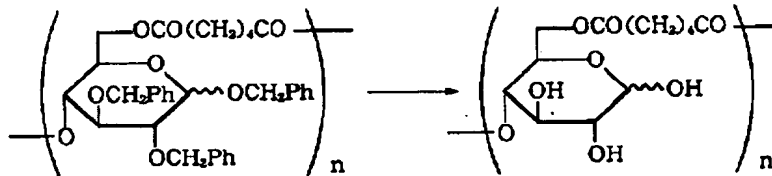
化合物 16 : R = COCH₂CH₃

化合物 17 : R = COCH₂CH₂CH₃

化合物 18 : R = CH₃

化合物 19 : R = CH₂CH₃

化合物 20 : R = CH₂Ph



化合物 20

化合物 21

【0068】（化合物 15 の合成）1、2、3-トリ-
O-アセチル-D-グルコピラノース 20 g を DMF 8
0 ml とピリジン 40 ml に溶かし、ここへアジピン酸
クロリド 9.6 ml をゆっくり加えて、室温で 1.5 時
間攪拌した。実施例 1 の化合物 1 と同様に反応処理を行
つて、化合物 15 を 26 g 得た。化合物 15 の Mw は 3

g) を接触加水素分解によってベンジル基を脱離させ、
化合物 14 を 13 g 得た。化合物 14 の Mw は 43 万で
あつた。

【0066】実施例 3

化合物 15 から 21 の合成スキームを下記に示す。

【0067】

【化 7】

0 万であつた。

【0069】該糖鎖高分子化合物の ¹H-NMR と ¹³C
-NMR の帰属の結果を表 5 と表 6 に示す。溶媒はジメ
チル-d₆、スルホキシドを用いた。

【0070】

【表 5】

表 5 化合物15の ^1H -NMR

グルコピラノース残基のプロトン 3.99 ~ 4.16 ppm (m) 4.81 ~ 5.13 ppm (m) 5.28 ~ 5.46 ppm (m) β 体 5.94 ppm (d, $J = 8.2\text{Hz}$) α 体 6.16 ppm (d, $J = 3.1\text{Hz}$)
アセチル基のプロトン 1.96 (s), 1.98 (s), 2.17 (s) ppm
アジピン酸のメチレン基のプロトン 1.50 ppm (bs) 2.30 ppm (bs)

【0071】

【表6】

表 6 化合物15の ^{13}C -NMR

グラピラノース残基の炭素 61.0, 67.2, 68.7, 69.2, 71.6, 88.2 ppm
アセチル基のメチル炭素 20.2 ppm アセチル基のカルボニル炭素 169.5 ppm
アジピン酸のメチレン基の炭素 23.5, 32.9, ppm アジピン酸のカルボニル炭素 171.4 ppm

【0072】以上の結果から、目的とする糖鎖高分子化合物15が合成されたことを確認した。

【0073】(化合物16の合成) 1、2、3-トリ-
 O-プロピオニル-D-グルコピラノース20gをDMF 80mlとピリジン40mlに溶かし、ここへアジピン酸クロリド9mlをゆっくり加えて、室温で3時間攪拌した後、更に80℃で4時間加熱攪拌した。化合物15と同様に反応処理を行つて、化合物16を28g得た。化合物16のMwは680万であった。

【0074】(化合物17の合成) 1、2、3-トリ-
 O-ブチリル-D-グルコピラノース20gをDMF 80mlとピリジン40mlに溶かし、ここへアジピン酸クロリド8mlをゆっくり加えて、室温で3、5時間攪拌した。化合物15と同様に反応処理を行つて、化合物17を28g得た。化合物17のMwは87万であつ

た。

【0075】(化合物18の合成) 1、2、3-トリ-
 O-メチル-D-グルコピラノース20gをDMF 80mlとピリジン40mlに溶かし、ここへアジピン酸クロリド14mlをゆっくり加えて、室温で3時間攪拌した後、80℃で3、5時間加熱攪拌した。化合物15と同様に反応処理を行つて、化合物18を28g得た。化合物18のMwは530万であつた。

【0076】(化合物19の合成) 1、2、3-トリ-
 O-エチル-D-グルコピラノース20gをDMF 80mlとピリジン40mlに溶かし、ここへアジピン酸クロリド12mlをゆっくり加えて、室温で1、5時間攪拌した。化合物15と同様に反応処理を行つて、化合物19を28g得た。化合物19のMwは31万であつた。

【0077】（化合物20の合成）1、2、3-トリ-
O-ベンジル-D-グルコピラノース40gをDMF 1
60mlとピリジン80mlに溶かし、ここへアジピン
酸クロリド14mlをゆっくり加えて、室温で3時間攪
拌した後、更に80℃で1時間加熱攪拌した。化合物1
5と同様に反応処理を行って、化合物20を48g得
た。化合物20のMwは155万であった。

【0078】（化合物21の合成）化合物20（24
g）を接触加水素分解によってベンジル基を脱離させ、
化合物21を12g得た。化合物21のMwは80万で 10
あった。

【0079】実施例4

（糖鎖高分子化合物の熱特性）実施例1から21で合成
した各糖鎖高分子化合物に関して、軟化点と熱分解温度
の熱特性を測定した。

【0080】軟化点はDSCで測定した。測定装置は、
DSC3100S（マック・サイエンス製）を用い、測
定条件は、窒素雰囲気下、昇温速度10℃/minで3
0～300℃まで昇温し、熱分解温度よりも低く出る吸
熱ピークを軟化点とした。

【0081】分解点はTG（熱天秤）で測定した。測定
装置は、TG-DTA2000S（マック・サイエンス
製）を用い、測定条件は、窒素雰囲気下、昇温速度10
℃/minで、30～500℃まで昇温し、微分曲線よ
り熱分解温度を求めた。図3に、実施例1で合成した化
合物1のTG曲線を示す。また、各糖鎖高分子化合物の
熱特性を表7に示す。

【0082】

【表7】

表 7

糖鎖高分子化合物	軟化点 (℃)	熱分解温度 (℃)
化合物 1	95	318
化合物 2	88	310
化合物 3	81	304
化合物 4	84	306
化合物 5	93	312
化合物 6	90	311
化合物 7	88	310
化合物 8	85	307
化合物 9	82	304
化合物 10	94	318
化合物 11	83	304
化合物 12	84	305
化合物 13	85	307
化合物 14	84	306
化合物 15	83	305
化合物 16	95	319
化合物 17	85	307
化合物 18	94	318
化合物 19	83	305
化合物 20	88	310
化合物 21	85	306

【0083】表7に示すように、各糖鎖高分子化合物
は、その熱分解温度が約300℃と高く、耐熱性に優れ
ている。

【0084】また、融点測定器を用いて、各糖鎖高分子
化合物をスライドガラスに挟み、各々の軟化する温度を
目視で観察した。その結果、各糖鎖高分子化合物は、約
90℃付近で軟化した。

【0085】以上の結果から、本発明の糖鎖高分子化
合物は、分解点よりも約200℃程低い温度で軟化し、熱
可塑性を有する高分子化合物であることがわかった。ま
た、分解点と軟化点が大きく離れていることから、熱成
形加工性に優れた高分子化合物であることがわかった。

【0086】実施例5

50 （糖鎖高分子化合物の熱成形体の作製と特性評価）試験

用ホットプレス機（東洋精機製、ミニテストプレス-10）を用いて、実施例1から21で合成した各糖鎖高分子化合物（フレーク状）を用いて、2mm厚のシート状の熱成形体を作製した。この時、各糖鎖高分子化合物に

表 8

糖鎖高分子化合物	加熱温度 (℃)	加圧条件 kgf/cm ²	成形体外観
化合物 1	105	32	無色透明
化合物 2	96	29	無色透明
化合物 3	91	26	無色透明
化合物 4	95	29	無色透明
化合物 5	103	31	無色透明
化合物 6	100	30	無色透明
化合物 7	98	29	無色透明
化合物 8	95	29	無色透明
化合物 9	92	28	無色透明
化合物 10	104	32	無色透明
化合物 11	93	28	無色透明
化合物 12	95	29	無色透明
化合物 13	95	29	無色透明
化合物 14	94	28	無色透明
化合物 15	93	28	無色透明
化合物 16	105	32	無色透明
化合物 17	95	29	無色透明
化合物 18	104	32	無色透明
化合物 19	93	28	無色透明
化合物 20	98	30	無色透明
化合物 21	95	29	無色透明

【0088】表8に示すように、本発明の糖鎖高分子化合物は、90℃から105℃の温度範囲で熱成形が可能であり、無色透明の熱成形体が得られることがわかった。

【0089】各熱成形体より短冊型試験片を切り出し、精密万能試験機（島津製作所製、オートグラフ DSC-R-500型）を用いて、引張強度及び伸びの特性評価を行った。比較として汎用ポリエステル（PET）を用いて、同じ厚みと大きさで比較評価した。PETと同等の引張強度を示すものを○、それ以下のものを×とし

各種添加剤は配合しなかった。表8に熱成形時の加熱温度、加圧条件及び成形体外観を示す。

【0087】

【表8】

た。また、PETと同等の伸びを示すものを○、それ以下のものを×とした。その結果を表9に示す。

【0090】また、生分解性に関しても評価を行った。熱成形体を熟成コンポスト中に埋めた後、6カ月後に生分解が進行しているか否かを観察し、分解性が認められるものを○、分解性が認められないものを×とした。その結果を表9に示す。

【0091】

【表9】

表 9

高分子化合物	引っ張り強度	伸び	生分解性
化合物 1	○	○	○
化合物 2	○	○	○
化合物 3	○	○	○
化合物 4	○	○	○
化合物 5	○	○	○
化合物 6	○	○	○
化合物 7	○	○	○
化合物 8	○	○	○
化合物 9	○	○	○
化合物 10	○	○	○
化合物 11	○	○	○
化合物 12	○	○	○
化合物 13	○	○	○
化合物 14	○	○	○
化合物 15	○	○	○
化合物 16	○	○	○
化合物 17	○	○	○
化合物 18	○	○	○
化合物 19	○	○	○
化合物 20	○	○	○
化合物 21	○	○	○
PET	-	-	×

【0092】表9に示すように、本発明の糖鎖高分子化合物の熱成形体は、引張強度と伸びが十分実用の範囲にあり、かつ生分解性を有する熱成形体であることが明らかとなった。

【0093】実施例6

(熱成形体のリサイクル評価1) 実施例5で作製された糖鎖高分子化合物1からなる熱成形体を粉砕機で細かくし、この粉砕した粉体をpH8.6に調製したエステラーゼ酵素(ペーリンガー・マンハイム製)中で、40℃で7日間攪拌した。GPC測定から、分子量がほぼD-グルコピラノースの値に減少していることを確認した。有機物を含む水溶液をpH5になるように0.1N塩酸で調製した後、生じた不溶分を濾別した。濾液は、イオン交換樹脂(オルガノ製、アンバーライトIR-120B)を通過させた後、乾固させた。赤外吸収スペクトルを測定した結果、不溶分はセバシン酸、可溶分はD-グルコピラノースである事を確認した。

【0094】また、分取したD-グルコピラノースとセバシン酸を再重合の原料として用い、ここで、D-グルコピラノースは1、2、3-トリ-O-アセチル-D-グルコピラノースに、セバシン酸は塩化チオニルを用いてセバシン酸クロリドにした。このD-グルコピラノ-

ス誘導体とセバシン酸クロリドから、実施例1と同様にして糖鎖高分子化合物1を合成することができた。また、この再合成した糖鎖高分子化合物1を用いて実施例5と同様にして熱成形体を作製することができ、リサイクルが可能である事を確認した。

【0095】以下、実施例5で作製した各熱成形体を上記の酵素による加水分解と同様にして、D-グルコピラノースと脂肪酸ジカルボン酸に分離、回収でき、この回収したD-グルコピラノースと脂肪酸ジカルボン酸を原料にして該当する糖鎖高分子化合物を再合成することができた。また、この再合成した各糖鎖高分子化合物を用いて実施例5と同様にして熱成形体を作製することができ、リサイクルが可能である事を確認した。

【0096】実施例7

(熱成形体のリサイクル評価2) 実施例5で作製された糖鎖高分子化合物1からなる熱成形体を粉砕機で細かくし、この粉砕した粉体を0.1N水酸化ナトリウム水溶液中で、70℃で10時間攪拌した。GPC測定から、分子量がほぼD-グルコピラノースの値に減少していることを確認した。水溶液をpH5になるように0.1N塩酸で調製した後、生じた不溶分を濾別した。濾液は、イオン交換樹脂を通過させた後、乾固させた。赤外吸収

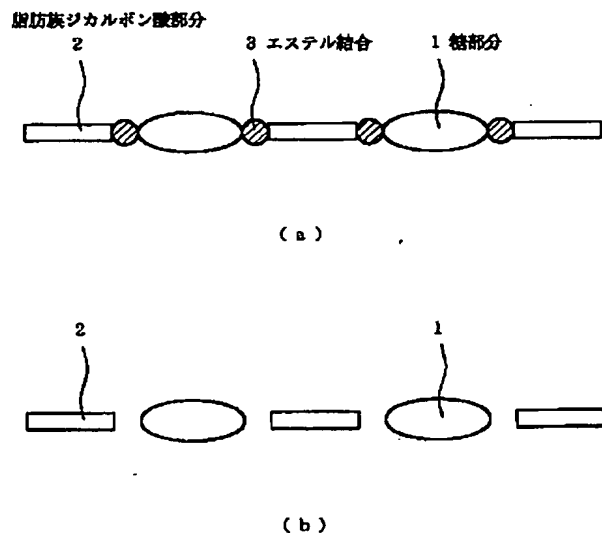
25

スペクトルを測定した結果、不溶分はセバシン酸、可溶分はD-グルコピラノースである事を確認した。

【0097】また、分取したD-グルコピラノースとセバシン酸を再重合の原料として用い、ここで、D-グルコピラノースは1、2、3-トリ-O-アセチル-D-グルコピラノースに、セバシン酸は塩化チオニルを用いてセバシン酸クロリドにした。このD-グルコピラノース誘導体とセバシン酸クロリドから、実施例1と同様にして糖鎖高分子化合物1を合成することができた。また、この再合成した糖鎖高分子化合物1を用いて実施例5と同様にして熱成形体を作製することができ、リサイクルが可能である事を確認した。

【0098】以下、実施例5で作製した各熱成形体を上記のアルカリ加水分解と同様にして、D-グルコピラノースと脂肪酸ジカルボン酸に分離、回収でき、この回収したD-グルコピラノースと脂肪酸ジカルボン酸を原料にして該当する糖鎖高分子化合物を再合成することができた。また、この再合成した各糖鎖高分子化合物を用いて実施例5と同様にして熱成形体を作製することがで

【図1】



26

き、リサイクルが可能である事を確認した。

【0099】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、D-グルコピラノースの4位と6位の炭素原子に結合した水酸基が脂肪酸ジカルボン酸と交互にエステル共重合した糖鎖高分子化合物は、生分解性とリサイクル性に加えて、更に熱可塑性等の優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る糖鎖高分子化合物及びその分解を示す概略図である。

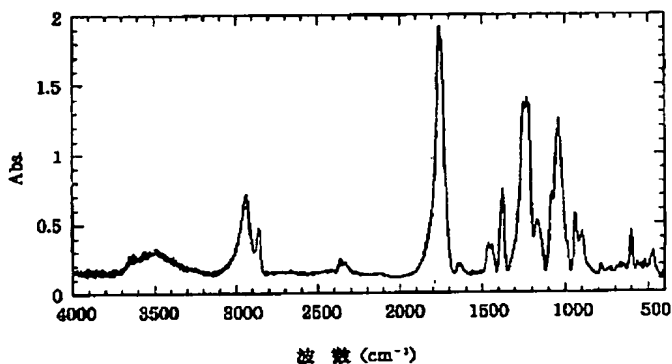
【図2】実施例1で合成した糖鎖高分子化合物1の赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図3】実施例1で合成した糖鎖高分子化合物1のTGC曲線を示す図である。

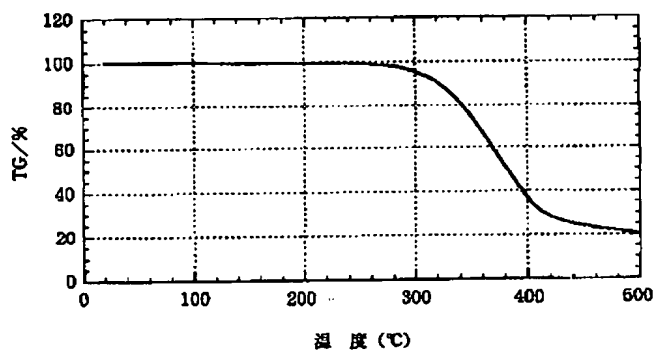
【符号の説明】

- 1 糖部分
- 2 脂肪酸ジカルボン酸部分
- 3 エステル結合

【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA47 DA41 DC11
4F071 AA44 AA81 BA01 BB03 BC01
4F073 AA27 BA23 EA01
4F301 AA01 CA23 CA34
4J029 AA03 AB01 AC01 AD01 AE01
BF30 CA02 CA04 CA05 CA06
HA01 HB01 JC221